

る方法は化学的方法でも物理的方法でもよい。
物理的方法としては、多孔質カルバマート誘導体を可溶性の増剤に溶解させ、母体とよく混合し、調整または加温下、気液により増剤を除去させる方法や、多孔質カルバマート誘導体を可溶性の増剤に溶解させ、母体とよく混合した後、多孔質カルバマート誘導体に対し不溶性の増剤に分散させることによって可溶性増剤を溶解させてしまう方法もある。この様に得られた分級物は、加熱、増粘の増加、洗浄などの通常の処理を行うことによって、その分級物を改善することも可能である。

用いる母体としては多孔質有機体または多孔質無機体があり、詳しくは多孔質無機体である。多孔質有機体として適当なものは、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、ポリアクリレート等からなる高分子物質が挙げられる。多孔質無機体として適当なものは、シリカ、アルミナ、マグネシア、ガラス、カオリン、酸化チタン、ケイ酸塩などであり、これらの表面

に、多孔質カルバマート誘導体との親和性を生じたり、母体自身の表面の特性を改善するた
めに処理を施したのを用いてもよい。表面処
理の方法としては有機シラン化合物によるシラ
ン化処理やアズマ重合による表面処理方法等
がある。

液体クロマトグラフィーあるいは薄層クロマ
トグラフィーを行う場合の展開増粘としては多
量カルバマート誘導体を増粘またはこれと反
応するものを混用して特に効果はない。増粘カ
ルバマート誘導体を化学的方法で母体に結合し
たり、増粘により不溶化した場合にはこれと反
応するものを混用して特に効果はない。

一方、固相クロマトグラフィーを行う場合に
は、0.1 μm～0.1 μm程度の粒子からなる分級
剤と、必要であれば少量の結合剤より成る床
0.1 μm～100 μmの層を支持体上に形成すれば良
い。


又、分級を行う場合には中空あるいはフ
イルムとして用いる。

実施例 2

アミロースの代わりに澱粉を用いた以外は実
施例 1 と同様にして、澱粉の 3.5 - ジメチル
フェニルカルバマート誘導体を得た。ピリジン可

に溶解させ、ステンレス製の長さ 25cm、内径 0.46
cm のカラムに充填し、表-1 に示す各種のラセ
ミ化合物の光学分解を行ったところ表-1 に示
すような良好な結果が得られた。

尚、増粘にはヘキサノールと 2-プロパノールの
9 : 1 の混合増粘を用いた。表中、k' は最初に得
出する内エナンチオマーの保持容量比を、また
() 内はその旋光性を示し、α は分級係数、
R_s は分級度を示す。

ラセミ体	k'	α	R _s
ベンゾイン	3.14 (t)	1.21	2.07
トランス-スチレンオキシド	0.42 (t)	3.40	7.88
2,2'-ジヒドロキシ- 6,6'-ジメチルピフェニル	2.46 (-)	2.11	6.38
	3.25 (t)	2.01	3.59
Ph ₂ C=CH-OH Ph	2.65 (t)	1.98	5.48
2,2,2-トリフルオロ-1- (9-アンスリル)エタノール	1.30 (t)	1.15	0.75
レガーニ酸	0.53 (t)	1.58	2.30

注) t: Ph はフェニル基を示す。

(説明の効果)

本発明の多孔質カルバマート誘導体は、増粘材
料として極めて有用な物質であり、特に各種化
合物の分級に有効であり、とりわけ従来の分級が
困難であった光学活性体の分級、即ち光学分析
用基準剤として有用なものである。

(実施例)

以下、本発明を実施例によって詳述するが、
本発明はこれら実施例に限定されるものではな
い。
尚、実施例中で表される用語の定義は次の通
りである。

容量比 (V') = $\frac{(\text{母体の保持時間}) - (\text{デッドタイム})}{(\text{デッドタイム})}$
分級係数 (α) = $\frac{\text{より強く吸着される母体の容量比}}{\text{より弱く吸着される母体の容量比}}$
分級度 (R_s) = $\frac{2 \times (\text{より強く吸着される母体とより弱く吸着される母体の保持時間の差})}{\text{母体の保持時間の合計}}$

増粘の収率は 14% で、残りは不溶性の物質であ
った。

得られたカルバマート誘導体について応用例
1 と同様にして各種のラセミ化合物の光学分解を行
ったところ、同様に良好な結果が得られた。

実施例 3

キトサントリス (3.5 - ジメチルフェニルカル
バマート) の合成

キトサン 0.801 g、ピリジン 50ml、イソシ
ア 3.5 - ジメチルフェニル 5.5 ml を、真空
気液下で加熱還流撹拌し、43.5 時間反応させた。
すべての反応増粘をメタノール中に注ぎ入れ、
比濁物をガラスフィルターで吸め、メタノール
で洗浄し、40℃ で 5 時間減圧乾燥し、生成物
(キトサントリス (3.5 - ジメチルフェニルカル
バマート)) 3.418 g を得た。

得られた生成物 (CHCl₃ : C₆H₅COH (9 : 1)
可溶部) の元素分析値を以下に示す。

算出値 (t) : 68.70 6.68 9.44
計算値 (t) : 68.77 6.35 9.30

又、得られた生成物の赤外線吸収スペクトル
を第 1 図、その CHCl₃ : C₆H₅COH (9 : 1) 可
溶部の赤外線吸収スペクトルを第 2 図に示す。

応用例 2

実施例 3 で得られた生成物は、通常増粘に使
用している増粘 (クロロホルム、チトラヒドロ
フラン、ジメチルアセトアミドなど) に封じ増
粘しない。このため、得られた生成物の CHCl₃ :
C₆H₅COH (9 : 1) 可溶部 0.625 g を約 100℃
に加熱したピリジン 12ml に溶解し、シリカゲル
(3-アミノトリエトキシシラン処理、R. ノル
社製) クロソフター-SI-1000) 2.60 g に増粘させ
た。

このようにして調製した増粘剤を長さ 25cm、
内径 0.46cm のカラムに充填し、増粘剤としてヘ
キサノール 2-プロパノール (90/10) を用い、
流速 0.5ml/min、温度 25℃ の条件下で、表-2
に示す各種のラセミ化合物の光学分解を行った
ところ、表-2 に示すような良好な結果が得ら
れた。

算出値 (t) : 68.70 6.68 9.44
計算値 (t) : 68.77 6.35 9.30

特開昭63-178101 (6)

注) α: Phはフェニル基を示す。
α: αは分断係数、() 内はその複素性を示す。
4. 図面の簡単な説明
第1図は実施例3で得られた生成物の赤外線吸収スペクトル、第2図はその CCl₄: CH₂Cl₂ (9:1) 可溶部の赤外線吸収スペクトルである。

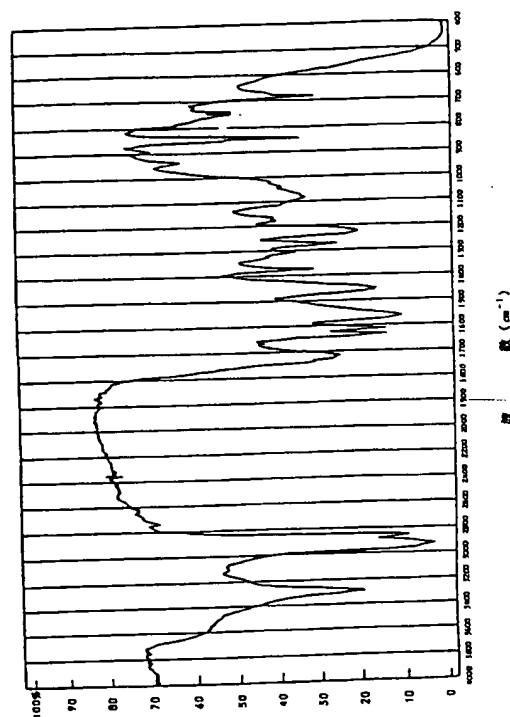
ca. 内径0.46cmのカラムに充填した(これをカラム1とする)。
又、同様に実施例5で得られたデキストラントリス (3.5-ジメチルフェニルカルバマート) を固持させたものをカラム2に充填した(これをカラム2とする)。
これらのカラムにより、得られた生成物としてヘキサノ-3-アプロパノール (90/10) を用い、流速0.5ml/min、温度25℃の条件下で、表-3に示す各成分の分離の光分析を行ったところ、表-3に示すような良好な分離が得られた。

表 - 3

ラセミ体	カラム1	カラム2
Ph-C-CH ₂ -OH Ph	1.57 (1)	1.57 (1)
トレガー型	—	1.26 (1)
トランス-スチレンカルバマート	1.38 (1)	—
2,2'-ジヒドロキシ- 6,6'-ジメチルフェニル	1.54 (1)	—
CONHPh CONHPh	1.44 (1)	1.35 (1)

出願人代理人 吉 谷 孝 一

第 1 図



特開昭63-178101 (5)

表-2の続き

ラセミ体	α: α	α: α	α: α
<chem>c1ccccc1C(=O)O</chem>	0.55 (1)	1.11	0.75
Co(acac) ₃	4.90 (1)	~1	—
<chem>c1ccc2c(c1)c(c3ccccc23)C(=O)O</chem>	1.49 (1)	1.15	0.81

注) α: Phはフェニル基を示す。
Tr: トリチル基 (Ph)₃C- を示す。
acac: アセチルアセトン基を示す。
α: αは表-1と同じ意味を示す。

ラセミ体	α: α	α: α	α: α
<chem>c1ccccc1C(=O)O</chem>	0.22 (1)	~1	—
<chem>c1ccc2c(c1)c(c3ccccc23)C(=O)O</chem>	0.30 (1)	~1	—
<chem>c1ccc2c(c1)c(c3ccccc23)C(=O)O</chem>	1.73 (1)	1.07	—
Tr-CH ₂ -OH Ph	0.56 (1)	1.27	—
CONHPh CONHPh	0.90 (1)	1.33	1.10
<chem>c1ccc2c(c1)c(c3ccccc23)C(=O)O</chem>	1.31 (1)	1.17	0.74
<chem>c1ccc2c(c1)c(c3ccccc23)C(=O)O</chem>	0.53 (1)	1.10	—

実施例 4

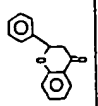
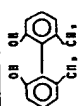
アミローストリス (4-メチルフェニルカルバマート) の合成
アミロース 0.800 g (4.93mmol)、p-トルイルイソシアネート 5.07 g (38.1mmol)、ピリジン 40 ml を 100℃ で 24 時間加熱攪拌した後、400 ml のメタノールに投入した。生じた沈澱をガラスフィルターで吸め、メタノールで洗浄し、60℃ で 3 時間減圧恒速乾燥し、アミローストリス (4-メチルフェニルカルバマート) を得た。
収量 2.39 g (85.9%) であった。
得られた生成物の元素分析値を以下に示す。
C: 64.55, H: 6.17, N: 6.78
計算値 (C): 64.56, H: 6.18, N: 6.70
応用例 3
シリカゲル (8.μm) を 3-アミローストリス (4-メチルフェニルカルバマート) の食塩
デキストラン 1.00 g (6.17mmol)、N,N-ジメチルアセチルアミド 30 ml、塩化リチウム 1.5 g を

100℃ で 30 分間加熱攪拌しデキストランを溶解した。さらに、3.5-ジメチルフェニルイソシアネート 8.69 g (58.7mmol)、ピリジン 2.0 ml を加え、100℃ で 24 時間加熱攪拌した後、1.5 l のメタノールに投入した。生じた沈澱をガラスフィルターで吸め、メタノール、ピリジンで洗浄し、40℃ で 2 時間減圧恒速乾燥し、デキストラントリス (3.5-ジメチルフェニルカルバマート) を得た。

収量 2.49 g (66.6%) であった。
得られた生成物の元素分析値を以下に示す。
C: 64.55, H: 6.17, N: 6.78
計算値 (C): 64.56, H: 6.18, N: 6.70
応用例 3

シリカゲル (8.μm) を 3-アミローストリス (4-メチルフェニルカルバマート) の食塩
デキストラン 1.00 g (6.17mmol)、N,N-ジメチルアセチルアミド 30 ml、塩化リチウム 1.5 g を

表-4の続き

ラセミ体	δ^1, α^1	α^2	δ^2, α^2
	1.33	1	—
	2.97	1.02	—
Co(acac) ₃	1.60	2.57	2.20 (1)

注) ① Ph, Tr, acac は表-2 と同じ意味を示す。
 ② δ^1, α^1 , α^2 , δ^2 は表-1 と同じ意味を示す。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.